原

著

顎顔面補綴用シリコンラバーの 脂質吸収・酸化による変色

柳 沢 治 之

東京医科歯科大学歯学部附属病院顎口腔機能治療部（指導：大山喬史教授）

（1986年12月19日 受付）

Discoloration of Maxillofacial Silicone Rubber Due to Lipid Absorption and Oxidation

Haruyuki Yanagisawa

Clinic for Stomatognathic Dysfunction, University Hospital, Faculty of Dentistry,
Tokyo Medical and Dental University
(Director : Prof. Takashi Ohyama)

The major problem with the maxillofacial prostheses is the color deterioration in a relatively short time. It is considered that the lipid absorption may bring about the degradation of the material.

The purpose of this paper is to investigate the effects of the lipid on the color stability of the maxillofacial silicone rubber.

The materials in this study were DOW CORNING® MDX-4-4210 (MDX) and THACKRAY SILSKIN® Clear (SILSKIN). The samples of standard size were immersed in lipid for 24 hours and irradiated with ultravioletlight for another 24 hours. Both treatments of the samples were repeated ten times.

And then, the change in the translucency and color was measured by spectral transmittance and spectral reflectance.

The findings were as follows :

- 1) The lipid absorption itself brought about little changes in the samples, but the samples degenerated by the oxidation of the absorbed lipid.
- 2) The turbidity and contrast ratio of both materials increased greatly.
- 3) The color of these two materials changed remarkably. The MDX turned yellow while the SILSKIN turned cloudy.

I. 緒 言

顎顔面補綴では広範かつ多様な欠損を扱うため、従来の歯科補綴材料に加えて、さまざまな材料が臨床応用されている。たとえば、軟質レジ

ン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、シリコンラバーなどの高分子材料が顎顔面補綴材料として使われてきた^{1~3)}。しかしまだ補綴家の要求を十分に満たす材料は無く、新材料の開発が続けられている^{4~7)}。現在では、物理化学的安定性、生体親和性、操作性にすぐれた医用シリコンラバーが多用されている^{2,7~13)}。しかし、顎顔面補綴材

料には、劣化しやすく補綴物の寿命が短いという問題があり、シリコンラバーも例外でない。特に、審美性回復を主目的とする顔面補綴では、製作時における彩色の困難さと装着後に生じる変色が大きな問題となっている^{3,14~18)}。

顎顔面補綴材料の変色に関しては多くの検討がなされている。変色の要因としては、①材料自体の変色^{19,20)}、②添加色素の変色、退色^{20~22)}、③外部物質による汚染^{23~27)}、④微生物による汚染²⁸⁾、が考えられている。①の原因としては熱・紫外線があげられるが、シリコンラバーは他材料に比べて非常に安定であり臨床的には問題にならないとされている。②は使用顔料の成分性質によるものであり、各種顔料に関して検討がなされている。③は②とともに補綴物変色の主要因であると考えられ、食品色素、化粧品、タバコなどの外来色素の吸着、吸収に関する研究がおもになされている。しかしこのような色素が存在しなくても変色は起こるため、唾液、汗、皮脂、食品等、装着環境に普遍的に存在する水溶成分、油溶成分による汚染が重要であると考えられる^{7,23)}。また、これらの汚染は④にあげた微生物の付着、繁殖をまねき、材料の劣化に影響するといわれている⁹⁾。

ところで、シリコンラバーは各種医用材料として応用されているが^{10,29)}、シリコン材料が生体脂質を吸収することが知られ^{30~35)}、特に脂質の酸化が材料劣化に関与していると報告されている^{32,35)}。顎顔面補綴においても、脂質の吸収が材料の変色・劣化に影響していると示唆されている^{7,9,23)}。しかしながら、脂質の吸収および酸化がシリコンラバーの変色に及ぼす影響を実際に測定した研究はない。

一方、材料の測色には、測定機器による物理的測色方法がおもに使われる。しかし現在のところ精度よく測定できるのは、拡散反射に近い特性を有する反射物体の場合、または透明な透過物体の場合に限られる³⁶⁾。顎顔面補綴材料のような半透明物体の場合、入射光は反射、屈折、散乱、透過、など複雑な経路をたどり、正確な測定は困難である^{36,37)}。半透明である顎顔面補綴材料の測定

方法として、透過光を測定する方法²²⁾あるいはバックを定めて反射光を測定する方法^{19,23~27)}が使われてきた。材料の変色に透明度の変化が伴う場合には多角的な測定が必要であると考ええる。

本研究では、2種類のシリコンラバーに対して脂質の吸収と酸化を繰り返すサイクル負荷を与え、経時的に分光透過率および分光反射率を測定し検討した。その結果、若干の知見を得たのでここに報告する。

II. 実験方法

1. 実験材料

1) 使用材料

実験材料として、臨床に用いている2種類のシリコンラバー材料、米国 DOW CORNING 社製 DOW CORNING® MDX-4-4210 Clean Grade Elastomer (以下 MDX と略す)、および、英国 THACKRAY 社製 SILSKIN® Clear (以下 SILSKIN と略す)を使用した。

両材料とも、無色透明に近いベースと硬化剤からなる2液性の常温硬化型シリコンラバー(RTV)の一種である。これらは室温でも硬化するが、通常は50~150℃の比較的低温で加熱し、硬化を促進して用いている³⁸⁾。そのため低温硬化型シリコンラバー(LTV)と呼ばれることもある¹³⁾。

2) 試料の製作

試料の外形は直径25 mm 厚さ3 mm の円板状とした。試料製作にはアクリル製モールドを用いた。両材料ともにベース・硬化剤混合比はメーカー指示どおりとした。ベース・硬化剤混合物は減圧下で練和し、気泡を除去したのちモールドに填入した。架橋硬化した試料の表面はアクリル板表面を印記しているため、滑沢な鏡面状であった。試料内部に、気泡、ほこり、不均一部分がないことを確認したのちに実験に使用した。試料は、各実験条件に対し7個ずつ用意した。

2. 負荷条件

補綴物は毎日の装着により脂質の吸収と酸化が繰り返され、変色に至ると考えられる。そこで、

図1 負荷サイクル

表1 負 荷 条 件

グループ	材 料	負 荷 条 件
oil + UV	MDX	油 浸 1 日
	SILSKIN	UV 照射 1 日
		× 10 サイクル
oil only	MDX	油 浸 1 日
	SILSKIN	暗室放置 1 日
		× 10 サイクル

油浸（脂質吸収）1日のもの、紫外線照射（脂質酸化）1日を加えた負荷を1サイクルとし、この負荷を連続10サイクル繰り返すサイクル負荷試験を行った（図1）。また、非酸化条件として紫外線照射を行わず密閉容器に入れ暗室放置する群も設けた（表1）。油浸と紫外線照射を繰り返したグループを oil+UV 群、油浸と暗室放置を繰り返したグループを oil only 群と呼ぶ。測定は、1、2、4、6、8、10サイクル負荷終了時に行った。

1) 油浸条件

油浸用脂質として、オリーブ油（吉田製薬社製 Lot. 685574）とアマニ油（和光純薬社製 Lot. STK 4571）を9：1に混合したものを用いた。天然油脂は、製造時期や原料等により脂肪酸組成が多少異なるため同一ロットの製品を使った。

油浸には遮光密閉容器を使用し、試料面が常に脂質と接しているように工夫した。油浸温度は30

℃とし、恒温槽にて温度調節を行った。各サイクルの油浸時間は1日とした。ただし、これには実験操作時間が含まれる。容器内での脂質の酸化を防ぐため、4日おきに脂質を調製し交換した。油浸後の試料は中性洗剤2％溶液で洗浄し、ティッシュペーパーで水分を除去し、乾燥させた。この操作により、試料表面の脂質はすべて除去された。

2) 紫外線照射条件

紫外線照射には、谷口が報告した自家製照射装置を用いた²²⁾。照射源として、松下電器社製健康線用蛍光灯 FL 10E を使用した。光源と試料との間隔は7 cm である。試料には表裏の区別をつけ、常に同一面が照射面となるようにした。また、エアポンプで装置内の空気を還流させた。照射中の装置内の温度は、約30℃であった。各サイクルにおける照射時間は24時間である。一方、紫外線非照射群である oil only 群は油浸時と同型の空容器に入れ、30℃恒温槽で24時間係留し暗室放置とした。

3. 測定方法

1) 測定装置の構成

測定装置は、島津製作所製自記分光光度計 UV-3000 に積分球 付属装置を取り付けたものを使用した。本装置は、おもに吸光度測定に使用される装置であるが、積分球を取り付けることにより反射測定および懸濁試料の透過測定が可能である。

さらに、パーソナル・コンピュータ FM 16 β FD（富士通社製）を接続し、自作プログラムにより測定装置の制御、データ記録、データ処理を行った。図2に測定装置のブロックダイアグラムを示す。なお、波長サンプリングは400 nm から700 nm まで10 nm おきに計31点とした。

2) 光学的条件

積分球 付属装置の構造を図3に示す。積分球内径は101.6 mm、積分球内総面積に占める開口部総面積比は約4％である。測定用開口部は、図のように4箇所ある。透過リファレンス用窓（TR： ϕ 18 mm）、透過サンプル用窓（TS： ϕ 18 mm）、反射リファレンス用窓（RR： ϕ 14 mm）、反射サン

図2 測定装置の構成

図3 UV-3000積分球の構造

ブル用窓（RS：φ14 mm）である。今回は、全透過光、拡散透過光、拡散反射光の各成分を測定した。各測定条件における試料の設置部位を以下に示す。

- ① ベースライン100%補正：RR, RSに標準白板, TR, TSはブランク。
- ② 全透過率測定(T_t)：RR, RSに標準白板, TSに試料, TRはブランク。
- ③ 拡散透過率測定(T_d)：RRに標準白板, TSに試料, RS, TRはブランク。
- ④ 拡散反射率測定(R_d)：RRに標準白板, RSに試料, TR, TSはブランク。

ブランクは空気（何も置かない）である。RS窓から積分球外に洩れた光束は分光計試料室内壁により吸収される。そのため、RS窓ブランクは光トラップ使用時と同等とみなした。分光計試料室内壁を光トラップとして使用した場合の迷光は約0.5%であった。標準白板としてはMgOを用いた。MgOは毎回調製し、これを基準に毎回100%ベースライン補正を行った。しかし各回ごとの白板補正は行わなかった。

ところで、本装置の試料反射面は入射光に対して完全に垂直になっている。そのため反射測定において、一般的な測色用積分球装置で可能な正反射と拡散反射の正確な分離は、本装置では不可能であった^{36,37)}。しかし、正反射光はその大部分がTR窓から積分球外に出るので、垂直照明拡散受光に準ずる光学的条件として評価した。また、反射測定(R_d)において試料を透過した光はトラップされるため、 R_d 値を、バックに理想的黒素地を置いた場合の反射測定値(R_0)とした。

$$[R_0 = R_d]$$

4. データの処理方法

測定された3種類の分光値 (T_t , T_d , R_0) は以下のように処理され評価された。データの流れの概略を図4に示す。

1) 分光反射率(R_1)の算出

半透明物体の反射測定ではバックに白色を置いた場合(R_1)とバックに黒色を置いた場合(R_0)の2種類の反射測定を行うのが一般的である⁷⁾。

図4 データの流れ

反射率 R_g のバックを置いた場合の試料の反射率 (R)

$$R = R_0 + T^2 R_g + T^2 R_g R_0 + \dots = R_0 + \frac{T^2 R_g}{1 - R_0 R_g}$$

図5 半透明試料とバックグラウンド

本研究で実測したのは $R_0 (=R_d)$ のみである。しかし、透過測定値 (T_t) を利用すれば、各種バックグラウンドを用いたときの値が理論的に求められる。以下にその方法を述べる。

半透明板の透過率を T 、理想的黒素地 (反射率 $= 0$) をバックグラウンドとしたときの反射率を R_0 、バックグラウンドの反射率を R_g とする。試料とバックグラウンドとの間の繰り返し反射を計算すると、バックを置いた場合の半透明板の反射率 R が次式により定まる^{37, 39, 40)} (図5)。

$$R = R_0 + \frac{T^2 R_g}{1 - R_0 R_g}$$

そこで今回実測した全透過率 T_t を上式の T に、実測した反射率 R_0 を上式の R_0 に代入し、あらかじめ定めたバック (反射率 $= R_g$) を用いた場合の試料の反射率を求めた。この式は波長にかかわらず成り立つので、記録した 400 ~ 700 nm 間の31波長について計算すれば、31点の分光反射率 R が求められる。

バックグラウンドの反射率には任意の値 ($0 \leq R_g \leq 1$) を用いることができる。そのため、分光測定値が与えられた任意の色をバックにしたときの試料の色の予測も可能である。完全な黒色をバックとした場合は $R_g = 0$ であり、 $R = R_0$ となる。また、完全な白色をバックにしたときの値 (R_1) は $R_g = 1$ として求められる。

$$[R_1 = R_0 + T_t^2 / (1 - R_0)]$$

本研究の分光反射率 (R_1) はこのようにして求めたものである。

2) 色彩計算と評価方法

こうして得られた4種類の分光値 (T_t , T_d , R_1 , R_0) について、CIE 1931表色系に基づき、刺激値 X , Y , Z を算出した。なお色彩計算には標準の光D65を用いた。

このうち、明るさを表す各 Y 刺激値を視感透過率および視感反射率として比較に用いた³⁹⁾。

透明度の変化を表現するインデックスとして、濁度および Contrast Ratio (CR) の2種類のインデックスを求めた。濁度は視感拡散透過率と視感全透過率の比で表した⁴¹⁾。

$$[\text{濁度} = Y(T_d) / Y(T_t)]$$

また、CR は黒色をバックにした場合と白色をバックにした場合の視感反射率の比で表した^{39, 42)}。

$$[CR = Y(R_0) / Y(R_1)]$$

反射測定値 (R_0 , R_1) については、CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 空間に基づき、明度指数 L^* および知覚色度指数 a^* , b^* を計算した。このインデックスを使い試料の色彩を評価した。試料間の色差 (ΔE_{ab}^*) は次式にて算出した^{36, 41)}。

$$[\Delta E_{ab}^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}]$$

一般に、専門家にとって容認できないとされる色差 (ΔE_{ab}^*) は1.2程度であり、色差が2.5になるとほとんどの人が色の違いを感じるとされる³⁶⁾。本研究はカラーマッチングを目的とするものではないため、後者を等色限界とした。

III. 実験結果

1. 透過率・反射率および透明度の変化

実験前後の分光透過曲線および分光反射曲線を図6、7に示す。

実験前 (0 サイクル) の測定では、MDX, SILSKIN とともに全透過率 (T_t) と白色バックの分光反射曲線 (R_1) は左下がりのなだらかな曲線となり、拡散透過率 (T_d) と黒色バックの反射率 (R_0) は左上がりの曲線を描いた。両材料の T_t , R_1 , R_0 はほぼ等しい値であったが、 T_d は SILSKIN の値が大きかった。

実験後 (10 サイクル) の測定の結果、oil+UV 群に著しい変化がみられた。MDX, SILSKIN と

図6 分光透過曲線の変化

もに T_t と R_1 が減少し、 T_d と R_0 が増加した。MDX は SILSKIN に比べて T_t の短波長側の変化がわずかに大きかった。一方、oil only 群の変化はほとんどみられなかった。

表2に各測定値の経時の変化を表した。また図8に濁度およびCRの経時の変化を図示した。oil + UV 群の濁度とCRは著しく増加した。MDXの濁度は当初5.64%であったが、4サイクル以降急激に上昇し、74.51%に達した。SILSKINはMDXと比べて濁度は高く13.03%であったが、これも2サイクル以降上昇し88.30%に達した。CRについてはMDXが4.17%から38.79%に、SILSKINは4.14%から44.52%に増加した。濁度・CRともにSILSKINの増加がやや大きかったが、両材料の増加傾向は類似していた。また、試料表面は肉眼的には滑沢なままであり汚れの付着はみられなかった。一方のoil only群の変化

はわずかであり、肉眼的な透明度の変化はみられなかった。

2. 色彩の変化

表3に L^* , a^* , b^* の経時の変化を示す。

oil + UV 群は著しい変化を示し、材料差も大きかった。 L^* , b^* の変化が主体であり、 a^* の変化は少なかった。MDXでは1サイクルからyellowingを表す b^* の増加がみられた。 R_1 における b^* は最初5.84であったものが4サイクルで23.16に上昇した。6サイクル以降は b^* 値の上昇は止まり実験終了時(10サイクル負荷時)では24.84であった。 $L^*(R_1)$ は92.78から69.72に減少した。特に実験後半の変化が大きかった。 R_0 においては L^* , b^* が上昇し、黄白濁成分の増加を示した。実験前後の色差(ΔE_{ab^*})は R_1 で30.26, R_0 では27.26に達し、著しい変色が生じたことを表している。

図7 分光反射曲線の変化

これに対して SILSKIN では、1 サイクルでは変色しなかったがその後変化が生じた。 R_1 における b^* は 4 サイクルまでは増加したが、12.96 が最高値でありそれ以降は減少した。 $L^*(R_1)$ は 92.48 から 76.09 に減少した。 R_0 における L^* は大きく増加し白濁を示している。10 サイクルでは 54.32 まで上昇した。実験前後の色差は R_1 では 16.62、 R_0 では 32.95 であった。白濁が主体の変色のため R_1 での色差は MDX に比べて小さいが、それでも別の色系統になるといわれるほどの大きな変色を示している。

一方、oil only 群の変化は小さかった。 R_1 の値では、 b^* が MDX で 1.86、SILSKIN では 1.64 の上昇を示した。実験前後の R_1 の色差はそれぞれ 1.91 および 1.81 である。 R_0 での色差はそれぞれ 1.30 および 0.48 にすぎなかった。したがって、

臨床的に問題となるものではない。

IV. 考 察

1. 脂質の酸化とシリコンの劣化についての文献的考察

シリコンラバーは物理化学的安定性、生体親和性にすぐれ、医用材料として人工関節、人工心臓弁等に使われてきた^{10,29)}。しかし、シリコン材料に生体脂質が吸収されることが知られ、材料劣化との関係が研究された。

これらの研究から、シリコンラバーが生体脂質を吸収すること、脂質の吸収自体は材料の機械的性質を損なうほどのものではないこと、吸収された脂質が酸化した場合に材料劣化を起こすこと、シリコンの種類により結果が異なること、などが報告された^{30~35)}。しかし、生体内材料で

表2 脂質吸収酸化による透過率・反射率・透明度の変化 単位% (S. D.)

負 荷		MDX						SILSKIN					
		透過測定値			反射測定値			透過測定値			反射測定値		
		Y (Tt)	Y (Td)	濁 度	Y (R _i)	Y (R _o)	CR	Y (Tt)	Y (Td)	濁 度	Y (R _i)	Y (R _o)	CR
oil+UV	0	87.34 (0.15)	4.93 (0.10)	5.64 (0.12)	82.45 (0.35)	3.44 (0.06)	4.17 (0.07)	87.01 (0.06)	11.34 (0.19)	13.03 (0.23)	81.75 (0.13)	3.38 (0.03)	4.14 (0.04)
	1	84.04 (0.20)	6.11 (0.24)	7.27 (0.29)	77.76 (0.32)	4.06 (0.15)	5.22 (0.19)	86.96 (0.14)	12.08 (0.11)	13.89 (0.15)	81.77 (0.25)	3.43 (0.09)	4.20 (0.10)
	2	79.30 (0.34)	7.52 (0.24)	9.48 (0.33)	71.18 (0.43)	4.88 (0.14)	6.86 (0.22)	82.36 (0.19)	17.76 (0.29)	21.57 (0.38)	76.09 (0.42)	4.80 (0.13)	6.30 (0.15)
	4	67.62 (0.28)	16.05 (0.21)	23.74 (0.38)	57.07 (0.41)	7.36 (0.11)	12.90 (0.19)	68.25 (0.99)	31.63 (0.57)	46.36 (1.48)	60.35 (1.08)	9.03 (0.30)	14.96 (0.74)
	6	58.30 (0.30)	24.05 (0.30)	41.24 (0.61)	48.19 (0.39)	9.98 (0.08)	20.72 (0.21)	58.93 (0.67)	38.43 (0.35)	65.22 (1.18)	53.59 (0.56)	13.37 (0.26)	24.96 (0.73)
	8	51.31 (0.20)	31.31 (0.26)	61.02 (0.49)	44.41 (0.35)	13.48 (0.12)	30.35 (0.16)	51.87 (0.48)	40.74 (0.33)	78.55 (0.96)	50.36 (0.39)	17.59 (0.18)	34.93 (0.59)
	10	45.12 (0.18)	33.62 (0.31)	74.51 (0.89)	40.34 (0.25)	15.65 (0.25)	38.79 (0.22)	46.35 (0.37)	40.93 (0.42)	88.30 (0.82)	50.03 (0.43)	22.27 (0.23)	44.52 (0.50)
oil only	0	87.14 (0.11)	5.03 (0.10)	5.78 (0.12)	82.04 (0.22)	3.41 (0.07)	4.16 (0.08)	87.04 (0.10)	11.25 (0.23)	12.92 (0.28)	81.73 (0.10)	3.34 (0.07)	4.08 (0.09)
	1	86.85 (0.10)	5.73 (0.19)	6.60 (0.22)	81.97 (0.20)	3.66 (0.09)	4.47 (0.10)	87.02 (0.08)	11.98 (0.14)	13.77 (0.16)	81.99 (0.28)	3.50 (0.09)	4.27 (0.10)
	2	86.98 (0.14)	5.78 (0.18)	6.64 (0.21)	82.68 (0.28)	3.92 (0.11)	4.75 (0.13)	86.40 (0.10)	12.28 (0.35)	14.22 (0.41)	81.00 (0.13)	3.57 (0.08)	4.41 (0.10)
	4	86.12 (0.14)	6.01 (0.08)	6.97 (0.10)	81.00 (0.26)	3.84 (0.12)	4.74 (0.14)	86.35 (0.08)	12.49 (0.25)	14.47 (0.29)	80.86 (0.30)	3.54 (0.13)	4.37 (0.15)
	6	86.10 (0.12)	6.19 (0.23)	7.19 (0.28)	80.82 (0.23)	3.76 (0.10)	4.66 (0.12)	86.02 (0.15)	12.29 (0.39)	14.29 (0.46)	80.02 (0.42)	3.40 (0.21)	4.25 (0.25)
	8	85.99 (0.13)	6.31 (0.37)	7.34 (0.44)	80.98 (0.16)	3.96 (0.14)	4.89 (0.16)	86.32 (0.10)	12.22 (0.30)	14.15 (0.35)	80.52 (0.45)	3.38 (0.18)	4.20 (0.20)
	10	86.33 (0.09)	6.27 (0.49)	7.26 (0.57)	81.17 (0.24)	3.72 (0.15)	4.58 (0.17)	85.93 (0.11)	12.79 (0.30)	14.88 (0.36)	79.98 (0.29)	3.46 (0.15)	4.33 (0.17)

は色彩は問題ではないため、変色に関する記載は少ない^{31,34)}。

シリコンラバーは、顎顔面補綴において、現在最も多用されている補綴材料である。補綴物の装着環境を考えると、常に多量の血液・組織液等と接している人工弁、人工関節とは異なるが、やはり脂質の汚染を受けやすい状況にあるといえる。皮脂、分泌物、組織老廃物、ブラック、食物、薬品、化粧品等に由来する脂質が汚染源としてあげられる^{44~46)}。また、製作時や外部彩色時に脂質が混入するおそれもある⁴⁷⁾。一方、脂質を酸化する条件はそろっている。酸素、光、雑菌、血色素、脂質分解酵素、外部からの汚染物質、シ

リコーン内部に残留する触媒、彩色に用いた顔料等が、脂質の酸化を促進する要因として働くからである^{45,48)}。

顔面補綴では機械的性質の劣化以前に、変色のために再製作を余儀なくされることが多い^{14,15)}。そこで、顔面補綴材料の変色について多くの研究がなされており、脂質が顎顔面補綴の変色に関与していると指摘している研究者もいる^{7,9,23)}。しかし、シリコンラバーに関しては、脂質の吸収だけでは変色は生じないと考えられる^{9,32)}。吸収脂質の酸化がシリコーン製顔面補綴の変色に及ぼす影響を測定した研究はない。本研究は、現在臨床で使われているシリコンラバー材が、脂質お

表 3 脂質吸収酸化による色彩変化

(S. D.)

負 荷		MDX						SILSKIN					
		白色 バック値 R _i			黒色 バック値 R ₀			白色 バック値 R _i			黒色 バック値 R ₀		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
oil + UV	0	92.78 (0.16)	-0.01 (0.03)	5.84 (0.08)	21.73 (0.24)	0.32 (0.03)	-8.69 (0.22)	92.48 (0.06)	-0.36 (0.02)	6.45 (0.12)	21.51 (0.13)	-0.13 (0.02)	-6.51 (0.05)
	1	90.68 (0.14)	-0.19 (0.03)	12.44 (0.28)	23.88 (0.50)	-0.18 (0.02)	-7.84 (0.28)	92.48 (0.11)	-0.55 (0.01)	7.23 (0.11)	21.71 (0.31)	-0.23 (0.05)	-6.78 (0.27)
	2	87.58 (0.21)	-0.84 (0.07)	18.06 (0.02)	26.40 (0.43)	-0.77 (0.04)	-7.42 (0.18)	89.91 (0.19)	-0.35 (0.03)	10.57 (0.12)	26.15 (0.37)	-0.37 (0.04)	-8.32 (0.23)
	4	80.22 (0.23)	2.74 (0.05)	23.16 (0.16)	32.62 (0.24)	-1.96 (0.05)	-5.76 (0.11)	82.04 (0.59)	0.90 (0.08)	12.96 (0.16)	36.03 (0.56)	-1.73 (0.13)	-9.86 (0.18)
	6	74.95 (0.25)	3.74 (0.11)	24.95 (0.26)	37.82 (0.14)	-2.38 (0.04)	-2.75 (0.19)	78.23 (0.33)	0.76 (0.08)	11.45 (0.15)	43.32 (0.38)	-2.63 (0.06)	-8.60 (0.30)
	8	72.51 (0.23)	3.92 (0.08)	25.14 (0.17)	43.48 (0.18)	-2.33 (0.04)	0.08 (0.15)	76.30 (0.24)	0.11 (0.04)	10.62 (0.10)	49.00 (0.23)	-2.75 (0.07)	-6.68 (0.19)
	10	69.72 (0.18)	4.75 (0.11)	24.84 (0.21)	46.51 (0.15)	-1.93 (0.05)	2.45 (0.16)	76.09 (0.26)	-0.26 (0.07)	9.21 (0.17)	54.32 (0.24)	-2.93 (0.05)	-5.43 (0.14)
oil only	0	92.60 (0.10)	0.01 (0.03)	5.96 (0.03)	21.61 (0.26)	0.31 (0.03)	-8.91 (0.15)	92.46 (0.04)	-0.36 (0.03)	6.46 (0.12)	21.34 (0.26)	-0.13 (0.08)	-6.57 (0.15)
	1	92.57 (0.09)	-0.02 (0.01)	6.18 (0.05)	22.52 (0.31)	0.30 (0.02)	-8.80 (0.15)	92.58 (0.12)	-0.34 (0.01)	6.40 (0.10)	21.94 (0.34)	-0.14 (0.02)	-6.07 (0.17)
	2	92.88 (0.12)	-0.08 (0.01)	6.21 (0.07)	23.42 (0.37)	0.18 (0.02)	-8.23 (0.19)	92.14 (0.06)	-0.28 (0.01)	6.86 (0.10)	22.19 (0.30)	-0.14 (0.02)	-6.39 (0.17)
	4	92.14 (0.11)	-0.21 (0.03)	7.19 (0.10)	23.14 (0.41)	0.19 (0.03)	-8.64 (0.25)	92.08 (0.13)	-0.28 (0.13)	7.24 (0.02)	22.08 (0.48)	-0.15 (0.02)	-6.44 (0.20)
	6	92.06 (0.10)	-0.11 (0.02)	7.62 (0.06)	22.87 (0.35)	0.16 (0.02)	-8.45 (0.18)	91.70 (0.19)	-0.28 (0.02)	7.39 (0.10)	21.58 (0.78)	-0.17 (0.02)	-6.62 (0.31)
	8	92.13 (0.07)	-0.03 (0.01)	7.89 (0.05)	23.53 (0.45)	0.13 (0.03)	-8.59 (0.10)	91.93 (0.20)	-0.34 (0.03)	7.56 (0.15)	21.51 (0.67)	-0.21 (0.03)	-6.12 (0.32)
	10	92.22 (0.11)	-0.16 (0.02)	7.82 (0.04)	22.72 (0.50)	0.07 (0.05)	-8.28 (0.10)	91.69 (0.13)	-0.27 (0.01)	8.10 (0.09)	21.81 (0.54)	-0.20 (0.02)	-6.62 (0.21)

よび酸化脂質に対してどの程度の耐久性を有しているかを、色彩的観点から検討する目的で材料試験を行ったものである。

2. 実験方法

1) 脂質吸収酸化試験の負荷条件について

顎顔面補綴装着環境は、生体内部と異なり、dirty で多様であり、実験で再現することは困難である。そこで、本実験では材料試験として再現性があり、しかも簡便な実験方法を用いることにした。

第一に脂質の選択であるが、補綴物は皮脂、食品、化粧品等に由来する多様な脂質にさらされている。そのなかでも普遍的に存在する中性脂質で

あるトリグリセリドを選んだ。実験で用いたオリーブ油はオレイン酸を主要構成脂肪酸とするトリグリセリドであり⁴⁵⁾、食用以外にも、医薬品、化粧品等に使われている。オレイン酸は上皮分解物、皮脂にも多く含まれる⁴⁴⁾。さらに今回は、酸化を促進する目的でリノレン酸を多く含むアマニ油を 10% 加えた。医用シリコン材料が吸収する生体脂質もおもに中性脂質であるとされており^{30,31)}、不飽和脂肪酸は材料劣化の原因物質であるとも考えられている³²⁾。

第二に、酸化のコントロールの問題がある。脂質の酸化経路は複雑かつ多様である。また、誘導期を過ぎた脂質の酸化は爆発的に進行するた

図8 濁度・CRの経時的変化

め、これをコントロールすることは不可能である^{45, 48)}。そのため脂質を酸化したあとで材料に吸収させる方法では再現性が期待できない。そこで、①未酸化の脂質を吸収させる、②吸収された脂質を完全に酸化させる、の2つの操作を繰り返すことにした。オリーブ油、アマニ油のような植物性脂質は不飽和脂肪酸を多く含むが、天然の抗酸化成分を持つため比較的誘導期が長い⁴⁵⁾。そのため油脂の管理に注意すれば一定の条件で実験が行えると考えた。

酸化促進因子として高温、光、金属、ヘマチン化合物、などがあげられるが⁴⁸⁾、今回は紫外線を用いた。補綴物が常に光にさらされている顔面補綴を想定したものである。紫外線照射条件は、真

表4 20日の紫外線連続照射によるシリコンラバーの変化

材 料	UV	濁 度 (%)	C R (%)	色 差 (R ₀)	色 差 (R ₁)
MDX	照射前	5.93 (0.11)	4.39 (0.15)	0.57	1.64
	照射後	6.35 (0.16)	4.38 (0.16)		
SILSKIN	照射前	13.48 (0.23)	4.12 (0.16)	0.35	0.94
	照射後	13.95 (0.42)	4.06 (0.13)		

夏の直射日光の7倍相当であり臨床条件としては苛酷なものであるが²²⁾、臨床では他の促進因子もはたらくため、老化促進試験としては妥当な範囲内であると考えられる。

また、シリコンラバーは耐光性、耐放射線性にすぐれている^{19, 29, 38)}。脂質吸収酸化試験に用いたものと同様の試料と照射装置を使い、20日の紫外線連続照射を行った結果を表4に示す。その結果、紫外線による材料変化は無視できる程度であった。したがって、油浸と紫外線照射を繰り返す負荷条件による材料変化は、脂質の酸化によるものと考えられる。

ところで、複合した負荷を加える際には両者のバランスが問題となる。予備実験では、試料の変化は油浸の間ではなく、紫外線照射の間に生じた。また、油浸時間を変えて測定した場合の差は少なかったが、紫外線照射時間は実験結果に影響することがわかった。そこで、今回は油浸1日と紫外線照射1日をもって1サイクルの負荷としたが、1サイクル48時間中、紫外線照射に24時間を与え、油浸、洗浄、測定に残りの24時間を使った。したがって、実際の油浸時間は約22時間であり多少のばらつきが生じたが、実験結果に与える影響は少なかったと考えられる。

2) 半透明物体の測色について

顎顔面補綴材料のような半透明物体に入射した光は、①界面における反射、屈折、②基質による透過、吸収、③内部色素による散乱、吸収、④バックからの反射、などにより複雑な経路をたどり色が決定される^{37, 39)}。材料が同一であっても、試

料の大きさ、厚さ、形態、表面性状の違いにより、測定値は大きく異なる。また、光の散乱のため、透過光・反射光のすべてを補足して測定することも困難である。このため審美補綴材料のような半透明物体の測色では、測定機や光学的条件の違いにより計測値が変化することが知られている^{49,50)}。材料の変色試験としては、一定条件において変色の有無が測定できれば十分であるともいえるが、本研究では顔面補綴製作時における彩色の問題にも応用できることを目的とし、測定方法および評価方法について検討を加えた。顔面補綴の半透明性が、カラーマッチングおよび彩色の困難さの一因ともなっていると考えられるからである。

半透明物体の計測では、透明に近い物体では透過測定を行い、不透明に近い物体においては反射測定を行うのが一般的である^{36,37,39)}。しかし、透明度が変化する物体の色彩測定では多面的な測定が必要であると考えた。

また、反射測定値はバックに用いた色の影響を受ける。白色バックの測定では常用標準白板を、黒色バックでは常用標準黒板あるいは光トラップを使用するのが一般的である^{19,24~27)}。しかし本実験では脂質を吸収した不安定な試料を扱うため、他の物質との接触はできるだけ避けなくてはならない。標準白板、標準黒板が脂質により汚染される危険もあり、この方法は採用しなかった。そこで今回の反射測定では、バックに何も置かない測定(R_d)のみを行い、この値を黒色バックの測定値(R_0)とした。また、白色バックの値(R_1)は、理論的近似値として求めた。この方法は、実測値でないための理論的誤差を有するが、任意の反射率を持つバックを用いた場合の値を、実験後に計算できるという利点もある。

ところで、半透明物質の光学的性質を理論的に解析する試みも行われてきた。Kubelka-Munkの理論は、その代表的なものである^{36,37,39,40)}。現在この法則は、色の予測およびコンピュータ・カラーマッチングにも応用されている^{37,39,51~54)}。本研究の R_1 計算もKubelka-Munk理論を応用

したものであり、この計算式はKubelkaが同理論より導いた誘導式と一致している⁴⁰⁾。ただしKubelka-Munkの式が成立するためには種々の条件があり、今回求めた透過率および反射率を同法則に直接あてはめることはできない^{37,40,55)}。したがって今回は、透過率、反射率およびバックの関係を表すだけにとどめた。顔面補綴のカラーマッチングにおける同理論の応用は、今後の課題であると考えられる。

3) 評価方法について

濁度は、試料のわずかな曇りや濁りに対して鋭敏であり、透明試料の濁りを評価する際に用いられる⁴¹⁾。実験に使用した試料は、ほぼ無色透明であったため、試料に濁りが生じれば、まず濁度が増加するものと考えられる。反面、ある程度濁りが進行し正透過光成分がなくなった時点で濁度は100%となり、濁りの強い試料に対しては応用することはできない。これに対してContrast Ratio (CR)は、不透明度を表す指標として利用されている^{39,42)}。CRは濁度とは異なり、不透明に近い試料の評価に用いるのが一般的である。今回の試料は、透明度の変化が大きかったため、濁度・CRの両方で評価を行った。

一方、色彩の変化は反射測定値について、CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 空間に基づき評価した³⁹⁾。脂質の吸収酸化による試料の変化はyellowingと白濁として現れたが、これらは L^* , b^* の変化として表される。yellowingは白色バック(R_1)における b^* の上昇で、白濁は黒色バック(R_0)における L^* の上昇で評価できると考えられる。日常でも、透明に近い物体の濁りや散乱光を観察する場合には黒色を背景とするし、色をみる場合には白色を背景とするからである。

4) 測定精度について

本研究の測定方法では試料と測定装置に起因する問題がある。今回測定した試料は半透明であり、積分球の測定用開口部に比べて無視できない厚みがある。そのため、散乱光の一部が球外に散逸してしまい、特に R_0 値は実際よりかなり小さい値となる⁵⁶⁾。その他にも、照明系とサンプルと

の間の相互反射の影響があり³⁶⁾, 肉眼で観察される色彩とは異なっている。また, 黒色および白色リファレンスとして用いた光トラップおよび MgO の精度の問題もある³⁹⁾。今回の測定方法では測定回ごとに約 1% のばらつきが認められた。したがって, 透過率と反射率に関して, 1% 程度の変動は誤差の範囲内であると考ええる。

これに対して試料間のばらつきは非常に小さかった。透過率・反射率, 濁度・CR の標準偏差は, ほぼ 1% 以内に収まった。また, 等色限界である色差 2.5 を越えるばらつきを示したものはなかった。これは負荷条件にむらがなく, 変色が均一に生じたことを表している。

ところで, oil+UV 群に対しては常に同一面に紫外線を照射したために, 試料の表(紫外線照射面)と裏(非照射面)の反射率が異なる可能性がある。今回は表からの反射測定を行ったが, 表裏の差が大きい場合は両面から測定を行い R_1 計算値を補正する必要がある⁵⁷⁾。そこで実験後(10サイクル負荷終了時)の試料に対して表と裏の反射測定(R_0)を行い比較した(表5)。MDX では表と裏の測定値に有意差(危険率 5%)はみられなかった。SILSKIN では有意な差が認められたが, その色差は今回の等色限界内であった。さらに補正を加えた R_1 値を求め補正しない値と比較したが, その色差も 0.25 にすぎず, 表と裏の反射率に差がない場合の処理方法で問題なかったと考える。

3. 実験結果

1) シリコンラバーの色彩

本来シリコンは無色透明であり, シリコンラバーの色彩, 透明度はフィラーの種類と量により決定される^{29, 38)}。MDX および SILSKIN は, フィラーとして添加された微粒子シリカにより透明ゼリー状の外観を呈している。白色バックでは黄色を帯びてみえるが, 黒色バックでは青白くみえる。

Craig らが分光光度計を使い MDX の反射測定を行っているので¹⁹⁾, 今回筆者が測定した結果と比較した(表6)。彼らは標準白板, 標準黒板を

表5 実験後 oil+UV 群の表と裏の色差

		L*	a*	b*	ΔE_{ab}^*
MDX	表 (SD)	46.51 (0.15)	-1.93 (0.05)	2.45 (0.16)	0.27
oil+UV 10サイクル	裏 (SD)	46.37 (0.14)	-1.89 (0.06)	2.68 (0.24)	
SILSKIN	表 (SD)	54.31 (0.24)	-2.93 (0.05)	-5.43 (0.14)	1.77
oil+UV 10サイクル	裏 (SD)	53.40 (0.16)	-3.03 (0.05)	-3.92 (0.14)	

表6 MDX 測色値の比較

		標準の光A	
測定者		CRAIG	柳 沢
Y (%)	R_1 R_0	79.9 6.7	83.3 3.3
CR (%)		8.4	4.0
λ_d (nm)	R_1 R_0	586.0 487.0	586 488
P_e	R_1 R_0	0.076 0.096	0.085 0.111

試料の背後に置いて実測している。また測定値は標準の光Aを用い, Y 刺激値, CR, 主波長(λ_c)および刺激純度(P_e)で表現されているため, 筆者の測定値も標準の光Aを用いて計算し直してある。

表からわかるように Y 値, CR 値, P_e 値に違いがみられた。一般に, 光沢や表面散乱光などの無色の光の増減は, Y 値および P_e 値に影響するが λ_c 値は変化しないといわれる³⁷⁾。表の結果も λ_c 値はほぼ等しく, 表面性状や測定方法に起因する無色光成分の違いがおもに測定結果に影響していると考えられる。

2) 脂質の吸収から変色に至る過程について

純粋なトリグリセリドは無色であるが, 一般の油脂は不純物のため淡黄色を呈している⁴⁵⁾。したがって, 脂質の吸収は試料に若干の yellowing を起こさせる。oil only 群のわずかな変化はこれが原因であると考えられる。また, 脂質酸化物は yellowing 原因物質の 1 つであり⁴⁵⁾, oil+UV 群の yellowing に関係していると考えられる。

しかし濁りの増加はこれだけでは説明できず, 若干の考察を行った。表7は実験前後の試料の重

表7 実験前後の試料の重量変化

材 料	負 荷	0 サイクル	10 サイクル	変化率
MDX	oil+UV	1.70g	1.68g	-1.2%
	oil only	1.73	1.69	-2.3
SILSKIN	oil+UV	1.69	1.70	+0.6
	oil only	1.70	1.69	-0.6

量変化を表したものである。ラバー成分の溶出のために重量が減少しているが^{30,35)}、合計10日間の油浸を受けた各試料は飽和状態近くまで脂質を吸収していると考えられる。ラバー成分の溶出量が等しいとすれば、oil+UV 群は oil only 群と比較して試料重量の1%強の脂質が“過剰”に吸収されたことになる。

シリコンラバーが脂質を“過剰”に吸収することは Carmen らが報告しており³²⁾、これと同様な現象が生じたと考える。つまり、吸収されたトリグリセリドが試料内部で分解・酸化された場合、トリグリセリド自体の濃度は減少し、新たな吸収を引き起こす。この繰り返しにより、結果的に多量の脂質が吸収されることになる。また、反応生成物の一部はシリコン分子鎖間に析出し、蓄積すると考えられる。この粒子が光の波長程度の大きさになると、光を散乱するようになる。これが試料に濁りが生じる原因であると考えられる。

MDX と SILSKIN では、濁度および CR の増加傾向はほぼ一致していたが、変色の様相には差がみられた。これは、シリコンラバー材料により吸収脂質の酸化経路が多少異なったためであろう。脂質の酸化反応は溶媒や不純物の影響を受けるからである⁴⁸⁾。

また、oil only 群も10サイクルの負荷では問題となる変化は生じなかったが、長期間の負荷を加え続けければ吸収脂質が酸化されて変色が生じるものと考えられる。

3) oil+UV 群の変色について（顔料混合試料との比較から）

oil+UV 群は MDX, SILSKIN とともに著しい変色が生じた。しかし実際の顔面補綴においては、彩色のために各色の顔料が加えられている。顔面補綴用顔料は油性画材用顔料としても使われるものであり、脂質に対しては安定であると考えられ⁴⁰⁾、シリコンラバー自体の変化が顔面補綴の変色として現れることになる。無彩色試料の場合と異なるのは、材料の変色が顔料によりマスクされるために、変色は目立たなくなる点である。透明に近い試料において変色が生じたとしても、顔料の着色力と比べて非常に小さいものであれば臨床的には問題にならないであろう。そこで、oil+UV 群の変化を既知の顔料でシミュレートすることにより、脂質吸収酸化による変色力を検討した。

(1) 顔料混合試料の作製

oil+UV 群の変色は yellowing と白濁として現れた。色彩学的には材料内部に白色あるいは黄色の色素が発生し増加したと考えられるため、白色および黄色の顔料を定量的に混合した試料を作製し測定した。

実験には、バインダーが加えられていない粉末状の顔料を使用した。白色顔料としては顔面補綴用顔料である THACKRAY 社 Extrinsic color white を用いた。黄色顔料としては、画材用土性顔料 yellow ocher（ホルベイン社製）を用いた。この顔料はシリコンラバーの yellowing に類似した鈍い黄色を有する。シリコン材料は代表として MDX を使用した。顔料濃度は MDX ベース 100 g に対して混合した顔料のグラム数で表した（表8）。シリコンラバーに混入した場合の着色力・隠蔽力に差があるため、白色顔料と黄色顔料の混合量は異なっている。

(2) 透明度変化の比較

顔料の濃度と濁度・CR の関係を図示したのが図9である。白色顔料の混合が濁りに大きく寄与していることがわかる。臨床においても補綴物の透明度の調製に白色顔料が使われている^{9,16,58)}。ここで図8の oil+UV 群の結果を図9と比較すると、脂質吸収・酸化により MDX では 0.15 g

表8 測定した顔料混合試料 MDX ベース 100g あたりの混合量

WHITE PIGMENT g /base 100g	YELLOW PIGMENT g /base 100g
0.005	0.02
0.010	0.04
0.015	0.08
0.020	0.16
0.030	0.24
0.040	0.32
0.050	0.40

の, SILSKIN では 0.20 g の白色顔料添加に相当する濁りが生じたことになる。また CR は, 40% 以下においては顔料添加量に対して直線的に増加している。oil+UV 群の CR も 2 サイクル以降直線的に増加しており, この間の濁り成分増加量が, ほぼ一定していたと考えられる。

(3) 色彩変化の比較

表3から変化が激しかった L^* , b^* に注目し, 脂質吸収酸化試験の結果と色素混合試料の測定結果を比較した(図10)。

白色顔料の場合, R_0 (黒色バック) では L^* の増加が顕著であり, 0.050 g の混合で 71.73 に達した。 b^* の変化は少なかった。 R_1 では, L^* は 0.015 g までは減少し, その後増加に転じた。 b^* は減少傾向にあるため J 字型のカーブを描いている。この L^* の変化は, 本測定方法の特性によるものと考えられる。光散乱成分が増加した場合, 低濃度では透過測定値 (T_t) の減少の影響が大きく, 高濃度では反射測定値 (R_0) の増加の影響が R_1 値に現れるためである。このような変化を白色型と呼ぶ。これに対して黄色顔料の場合は b^* の増加が主体となった。 R_0 では b^* は 0.4 g の混合で 21.70 まで増加した。この間 L^* は 42.73 まで増加した。 R_1 では b^* は著しく増加し, 0.4 g で 46.92 に達した。 L^* は短波長光吸収のために大きく減少した。0.4 g 時の値は 68.01 であった。また, このような変化を黄色型とする。

一方, oil+UV 群の変化をみると, 白色型と黄色型の混合した変化であることがわかる。MDX は R_0 では, L^* および b^* がほぼ一定して増加し, 白色型と黄色型の中間の変化を示した。 R_1 においては, 実験前半は b^* の増加が大きく, 黄色型の変化を示し, 後半は L^* 減少が主体の白色型に近い変化であった。MDX の yellowing は 1 サイクルから連続して増加し, 2 サイクル以降はこれに濁り成分が加わったため, 両者の効果が加わって, このようなカーブになったものと思われる。

一方の SILSKIN は R_0 では L^* の増加が顕著であり, b^* の変化は少なかった。 R_1 において

図9 白色および黄色顔料の濃度と濁度・CRの関係

も、初期に b^* がやや増加したが、 L^* の減少が主体の変化を示した。したがって SILSKIN の変化は白色型に近いものであり、白濁成分の増加を示している。

(4) 彩色した補綴物に与える脂質吸収酸化の影響

顔面補綴では特に白色と黄～黄褐色の顔料を多く使用する。顔料の濃度は術者や症例および顔料成分によって異なるが、バインダー成分を除けば、0.01～0.2%程度である^{21,59)}。また、各色顔料の混合比は非常に微妙なものであり、きわめて少量の増減によっても補綴物の色彩は大きく変化する。

上記の結果から単純に比較すれば、oil+UV 群の変色量は、彩色時に加えられた白色・黄色顔料の着色量にも匹敵するほどの大きさであったといえる。したがって、oil+UV 群にみられた現象が顔面補綴に生じたとすれば、白色・黄色の過剰のために色彩の深みは失われ、審美性は大きく損な

われるであろう。さらに紫外線による表面彩色顔料の退色に加わり、補綴物は短期間で再製作を余儀なくされることになる。yellowing と濁りの増加は、臨床において変色した顔面補綴からも観察される現象である。

4. 変色の予防と修復方法について

酸化脂質は補綴物の変色を引き起こすが、審美性に関係しない部分であっても酸化脂質の存在は好ましくない。酸化脂質は生体に有害な物質であり、皮膚の炎症、老化、発ガンの原因とも考えられているからである⁶⁰⁾。そのため、現状では脂質による汚染をできるだけ予防する必要がある。

また、汚染がシリコンラバー内部に浸透した場合、有機溶媒により変色成分を抽出し、補綴物変色を修復する研究もなされている^{24,26,27)}。表9は、本実験で変色した oil+UV 群に対して、クロホルム・メタノール (2:1) による抽出操作を行い、脂質抽出後の試料を測定した結果である。1回の抽出操作により、2～4 サイクル負荷

表9 脂質抽出後の測定値

	透過測定値			反射測定値			色彩測定値 (R _i)			色彩測定値 (R ₀)		
	Y(Tt)	Y(Td)	濁 度	Y(R _i)	Y(R ₀)	CR	L*	a*	b*	L*	a*	b*
MDX	75.29 (0.18)	9.01 (0.20)	11.97 (0.29)	65.59 (0.24)	5.41 (0.08)	8.25 (0.13)	84.80 (0.12)	1.93 (0.06)	20.25 (0.26)	27.88 (0.22)	-0.88 (0.04)	-8.50 (0.19)
SILSKIN	75.42 (0.79)	23.35 (0.85)	30.97 (1.43)	67.81 (0.97)	6.74 (0.21)	9.94 (0.45)	85.92 (0.49)	0.38 (0.05)	11.14 (0.11)	31.21 (0.49)	-0.81 (0.06)	-10.97 (0.26)

時の値まで濁り および 変色が改善された。しかし、この方法も大量の有機溶媒を扱うため、実際の顔面補綴に応用するには問題があり、脂質の影響を受けない材料の開発が望まれる。

V. 結 論

1) oil only 群は MDX・SILSKIN とともに、濁度・CR および色彩の変化はわずかで問題となるものではなかった。しかし oil+UV 群では両材料ともに著しい変化が生じた。

2) oil+UV 群は、両材料とも 2 サイクル以降、濁度・CR が大きく増加した。SILSKIN の値がやや大きかったが、増加傾向は類似していた。

3) oil+UV 群の色彩変化は L*, b* の変化が主体であり材料差がみられた。MDX は 4 サイクルまでに白色バック (R_i) における b* が大きく増加し、著しい yellowing を示した。ただし、4 サイクル以降は b* 増加はわずかであり、L* の減少が主体であった。黒色バック (R₀) においては L*, b* が 10 サイクルまでほぼ一定の割合で増加し、黄白濁成分の増加を示した。

一方の SILSKIN は、yellowing は軽度であり、R_i において b* の増加は少なかった。b* は 4 サイクルまでは増加傾向にあり、それ以降は減少した。L* は減少した。また R₀ においては、L* が著しく増加し 白濁成分の大きな増加を示した。b* の変化はわずかであった。

謝 辞

稿を終えるに臨み、終始ご懇切なるご指導とご校閲を賜りました大山喬史教授に深甚なる謝意を捧げます。

なお、本論文の一部は、1986年10月25日第76回日本補綴歯科学会学術大会において発表した。

文 献

- 1) Chalian, V. A., Drane, J. B. and Standish, S. M. : Maxillofacial prosthetics. Multidisciplinary practice. Baltimore, 1971, The Williams and Wilkins Company.
- 2) Beumer III, J., Curtis, T. A. and Firtell, D. N. : Maxillofacial rehabilitation. Prosthodontic and sursical considerations. St. Lois, 1979, The C. V. Mosby Company.
- 3) Laney, W. R. : Maxillofacial prosthetics. Littleton, 1979, PSG Publishing Company.
- 4) Lewis, D. H. and Castleberry, D. J. : An assessment of recent advances in external maxillofacial materials. J. Prosthet. Dent. 43 : 426-432, 1980.
- 5) Turner, G. E., Fischer, T. E., Castleberry, D. J. and Lemons, J. E. : Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part 1 : physical properties. J. Prosthet. Dent. 51 : 519-522, 1984.
- 6) Wolfaardt, J. F., Chandler, H. D. and Smith, B. A. : Mechanical properties of a new facial prosthetic material. J. Prosthet. Dent. 53 : 228-234, 1985.
- 7) Sweeney, W. T., Fischer, T. E., Castleberry, D. J. and Cowperthwaite, G. F. : Evaluation of improved maxillofacial prosthetic materials. J. Prosthet. Dent. 27 : 297-305, 1972.
- 8) Yu, R., Koran, A. and Craig, R. G. : Physical properties of maxillofacial elastomers under conditions of accelerated aging. J. Dent. Res. 59 : 1041-1047, 1980.
- 9) Lontz, J. F. and Schweger, J. W. : Maxillofacial restorative materials and techniques. Bull. Prosthet. Res. 30 : 223-244, 1978.
- 10) 日本化学会・編 : 医用材料の化学. 東京, 1978, 学会出版センター.
- 11) Lucas, M. S. and Moore, D. J. : Tissue culture and histologic study of a new elastomer. J. Prosthet. Dent. 42 : 447-451, 1979.

- 12) Hensten-Pettersen, A. and Hultström, A. : Assessment of *in vitro* cytotoxicity of four RTV-silicone elastomers used for maxillofacial prostheses. Acta Odontol. Scand. 38 : 163-167, 1980.
- 13) 水谷 雄 : 顎顔面・口腔外科領域において使用される医用高分子材料の生体為害性に関する研究. 口病誌 48 : 415-438, 1980.
- 14) Jani, R. M. and Schaaf, N. G. : An evaluation of facial prostheses. J. Prosthet. Dent. 39 : 546-550, 1978.
- 15) Chen, M., Udagama, A. and Drane, J. B. : Evaluation of facial prostheses for head and neck cancer patients. J. Prosthet. Dent. 46 : 538-544, 1981.
- 16) Duncan, J. D. and Rommerdale, E. H. : Base shade determination of a new elastomer for maxillofacial prostheses. J. Prosthet. Dent. 44 : 654-655, 1980.
- 17) Fine, L., Robinson, J. E., Barnhart, G. W. and Karl, L. : New method for coloring facial prostheses. J. Prosthet. Dent. 39 : 643-649, 1978.
- 18) 佐々木直子 : エピテーゼ用シェイドガイドの開発とその色彩学的研究. 顎顔面補綴 3 : 97-116, 1984.
- 19) Craig, R. G., Koran, A., Yu, R. and Spencer, J. : Color stability of elastomers for maxillofacial appliances. J. Dent. Res. 57 : 866-871, 1978.
- 20) Turner, G. E., Fischer, T. E., Castleberry, D. J. and Lemons, J. E. : Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part II : Color stability. J. Prosthet. Dent. 51 : 673-675, 1984.
- 21) Koran, A., Yu, R., Powers, J. M. and Craig, R. G. : Color stability of a pigmented elastomer for maxillofacial appliances. J. Dent. Res. 58 : 1450-1454, 1979.
- 22) 谷口 尚 : 顔面補綴用内部色素の物理化学的安定性に関する実験的研究. 口病誌 51 : 66-102, 1984.
- 23) 瀬戸皖一 : 顎顔面欠損に対するエピテーゼ用材料 Palamed の変色に関する色彩学的研究. 口病誌 38 : 12-32, 1971.
- 24) Koran, A., Powers, J. M., Lepeak, P. J. and Craig, R. G. : Stain resistance of maxillofacial materials. J. Dent. Res. 58 : 1455-1461, 1979.
- 25) Yu, R., Koran, A., Raptis, C. N. and Craig, R. G. : Stain removal from a pigmented elastomer for maxillofacial appliances. J. Dent. Res. 60 : 1754-1758, 1981.
- 26) Yu, R., Koran, A., Craig, R. G. and Raptis, C. N. : Stain removal from a pigmented silicone maxillofacial elastomer. J. Dent. Res. 61 : 993-996, 1982.
- 27) Yu, R., Koran, A., Raptis, C. N. and Craig, R. G. : Cigarette staining and cleaning of a maxillofacial silicone. J. Dent. Res. 62 : 853-855, 1983.
- 28) 木村 泰 : 顎顔面補綴における医用シリコンラバー材の臨床応用に関する研究. 口病誌 52 : 558-586, 1985.
- 29) Lynch, W. (和田 正・監訳) : シリコンゴム加工技術. 東京, 1979, 日刊工業新聞社.
- 30) Swanson, J. W. and Lebeau, J. E. : The effect of implantation on the physical properties of silicone rubber. J. Biomed. Mater. Res. 8 : 357-367, 1974.
- 31) Meester, W. D. and Swanson, A. B. : *In vivo* testing of silicone rubber joint implants for lipid absorption. J. Biomed. Mater. Res. 6 : 193-199, 1972.
- 32) Carmen, R. and Mutha, S. C. : Lipid absorption by silicone rubber heart valve poppets *in-vivo* and *in-vitro* results. J. Biomed. Mater. Res. 6 : 327-346, 1972.
- 33) Mayhan, K. G. and Biolsi, M. E. : Analyses of a silicone elastomer heart ball valve. J. Biomed. Mater. Res. 7 : 405-418, 1973.
- 34) Roggendorf, E. : The biostability of silicone rubbers, a polyamide, and a polyester. J. Biomed. Mater. Res. 10 : 123-143, 1976.
- 35) Morgan, M. S. : Degeneration of silicone rubber heart valve poppets. Gregor, H. P. : Biomedical application of polymers. New York, 1975, Plenum Press, 183-195.
- 36) 納谷嘉信 : 産業色彩学. 東京, 1980, 朝倉書店.
- 37) Judd, D. B. and Wyszecki, G. : Color in business, science and industry. New York, 1975, John Wiley & Sons.
- 38) 米谷 稔, 和田 正 : ふっ素ゴム/シリコンゴム. 東京, 1974, 大成社.
- 39) 日本色彩学会・編 : 色彩科学ハンドブック. 東京, 1980, 東京大学出版会.
- 40) Kubelka, P. : New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. J. Opt. Soc. Am. 38 : 448-457, 1948.
- 41) 日本工業規格, K6718, メタクリル樹脂板, 日本規格協会, 1984.
- 42) Pfund, A. H. : Hiding power measurements in theory and application. Proc. ASTM, 30, Part II : 878-883, 1930.
- 43) 木佐貫 徹 : 色の品質管理. 品質管理 34 : 932-938, 1983.
- 44) 清寺 真 : 皮膚の生化学. 東京, 1966, 金原出版.
- 45) 原田一郎 : 油脂化学の知識. 東京, 1980, 幸書

- 房.
- 46) 池田鉄作・編：化粧品学. 東京, 1978, 南山堂.
 - 47) Schaaf, N. G. : Color characterizing silicone rubber facial prostheses. J. Prosthet. Dent. 24 : 198-202, 1970.
 - 48) 金田尚志, 植田伸夫・編：過酸化脂質実験法. 東京, 1983, 医歯薬出版.
 - 49) 橋口緯徳, 他：口腔内の色彩に関する研究（第4報）光の構成と陶歯の色. 松本歯学 7 : 77-86, 1981.
 - 50) 潤田和好, 他：天然歯並びに人工歯の色彩学的研究（第1報）, （第2報）. 東北歯大誌 7 : 27-68, 1980.
 - 51) Davidson, H. R. and Hemmendinger, H. : Color prediction using the two-constant turbid-media theory. J. Opt. Soc. Am. 56 : 1102-1109, 1966.
 - 52) Miyagawa, Y. and Powers, J. M. : Prediction of color of an esthetic restorative material. J. Dent. Res. 62 : 581-584, 1983.
 - 53) Woolsey, G. D., Johnson, W. M. and O'Brien, W. J. : Masking power of dental opaque porcelains. J. Dent. Res. 63 : 936-939, 1984.
 - 54) O'Brien, W. J., Johnston, W. M. and Fanian, F. : Double-layer color effects in porcelain systems. J. Dent. Res. 64 : 940-943, 1985.
 - 55) Saunderson, J. L. : Calculation of the color of pigmented plastics. J. Opt. Soc. Am. 32 : 727-736, 1942.
 - 56) 日本工業規格, K7105, プラスチックの光学的特性試験方法, 日本規格協会, 1981.
 - 57) Kubelka, P. : New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II : Nonhomogeneous layers. J. Opt. Soc. Am. 44 : 330-335, 1954.
 - 58) Manufacture's instructions of Thackray SILS-KLN. : Chas. F. Thackray Limited. England.
 - 59) Tashima, J. : Coloring somatoprotheses. J. Prosthet. Dent. 17 : 303-305, 1967.
 - 60) 八木国夫, 他・編：過酸化脂質と疾患. 東京, 医学書院, 1981.